

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07245106
PUBLICATION DATE : 19-09-95

APPLICATION DATE : 02-03-94
APPLICATION NUMBER : 06071234

APPLICANT : OZAWA AKIHISA;

INVENTOR : OZAWA AKIHISA;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : MANUFACTURE OF LiMn_2O_4 FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND APPLICATION THEREOF TO NONAQUEOUS BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a manufacturing method of LiMn_2O_4 which is used as a positive electrode material for a high energy density type lithium secondary battery and has the high specific surface area.

CONSTITUTION: Lithium nitrate or lithium hydroxide and electrolytically or chemically synthesized manganese dioxide are held (unnecessary in the case of the lithium hydroxide) at a prescribed temperature, and are baked within a temperature range of 250 to 470°C, and LiMn_2O_4 having an amorphous spinel structure is synthesized. Afterwards, crystalline LiMn_2O_4 having the specific surface area not less than $2\text{m}^2/\text{g}$ is obtained by two-stage heat treatment to again perform heat treatment at 500 to 800°C.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-245106

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	C		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-71234	(71)出願人	592005294 芳尾 真幸 佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29
(22)出願日	平成6年(1994)3月2日	(71)出願人	591108503 小沢 昭弥 愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39-2
		(72)発明者	芳尾 真幸 佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29
		(72)発明者	野口 英行 佐賀県佐賀郡諸富町大字徳富1684番地
		(72)発明者	小沢 昭弥 愛知県名古屋市中区名駅2-11-8 ファーストビル大樹403号室

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の製造方法とその非水電池への応用

(57)【要約】

【目的】 この発明は、高エネルギー密度型のリチウム二次電池用正極物質として使用する $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を有する LiMn_2O_4 の製造方法および比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上で平坦な放電曲線を与える結晶性スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($1.04 < x < 1.2$) およびその製造法を提供する。

【構成】 硝酸リチウムあるいは水酸化リチウムと電解あるいは化学合成二酸化マンガン（水酸化リチウムの場合は必要ない）、 $400-500^\circ\text{C}$ （水酸化リチウム： $450-500^\circ\text{C}$ ）の温度範囲で焼成し、非晶質スピネル構造の LiMn_2O_4 を合成後、再度熱処理（ $600-750^\circ\text{C}$ ）する二段階熱処理を特徴とする $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する結晶性 LiMn_2O_4 の製造方法、および比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上で平坦な放電曲線を与える結晶性スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($1.04 < x < 1.2$: (311) 回折線幅 0.5° 以上) とその製造方法。

【0001】

【特許請求の範囲】

1. 硝酸リチウムと電解あるいは化学合成二酸化マンガンを250-470℃で焼成しリチウム含有二酸化マンガンを合成した後、500-800℃で焼成する二段階焼成法を特色とする結晶性 LiMn_2O_4 の製造方法。硝酸リチウムの代わりに水酸化リチウムを用いてもよい。

2. 比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上の結晶性 LiMn_2O_4 の製造方法。

3. 硝酸リチウムと電解あるいは化学合成二酸化マンガンを空素ガス気流下、300-800℃の温度範囲で焼成して得られる LiMn_2O_4 の製造方法。

4. スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ で x の値が1.04-1.2の範囲の化合物。

5. スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ で $\text{FeK}\alpha$ もちいて測定したXRDの $2\theta=46^\circ$ のピーク((311)面回折線)の半値幅が 0.5° 以上の化合物。

6. 前述の LiMn_2O_4 を正極活物質とするリチウム二次電池およびカーボンなどインターカレーション化合物を負極とするロッキングチェア型リチウムイオン電池用正極。

【0002】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、金属リチウムあるいはリチウムカーボン(リチウム-グラファイト)などのインターカレーション化合物を負極活物質とするリチウム*

*二次電池において、正極活物質として使用するスピネル構造の LiMn_2O_4 に関する。

【0003】

【従来の技術および問題点】4ボルト系高エネルギー密度型のリチウム二次電池用正極活物質としては LiNiO_2 の他、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 が使用可能である。 LiCoO_2 を正極活物質とする電池は既に市販されている。しかしコバルトは資源量が少なく且つ高価であるため、電池の普及に伴う大量生産には向かない。資源量や価格の面から考えるとマンガン化合物が有望な正極材料である。原料として使用可能な二酸化マンガンは現在乾電池材料として大量に生産されている。従来、結晶性のスピネル型 LiMn_2O_4 は炭酸リチウムと Mn_2O_3 (Hunter; J. Solid State Chem., 39 142 (1981))の反応や炭酸リチウムと炭酸マンガンを加熱(Thackerayら, Mat. Res. Bull., 19, 179 (1984)など)して合成されていた。炭酸リチウムと Mn_2O_3 を900℃、24時間焼成して得られるスピネル LiMn_2O_4 の比表面積は $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。この試料は0.01Cの放電速度でも80mAh/gの容量しかない。またサイクルとともに容量が低下する欠点がある。放電速度を0.3Cとすると容量は30mAh/gまで低下する。この試料を粉碎し比表面積を $0.4\text{m}^2/\text{g}$ あるいは $1.3\text{m}^2/\text{g}$ とした試料を0.01Cで充電し、種々の放電速度で放電した場合の放電容量を表1に示す。

表1 比表面積と放電容量(mAh/g)の関係^{a)}

比表面積 (m^2/g)	放電速度		
	0.01C	0.1C	0.5C
<0.1	80.7	52.8	16.6
0.4	103	82.5	58.9
1.3	107	90.9	69.4

a) 充電: 0.01C

この結果より高い電流密度での放電では比表面積が放電容量を決定する重要な因子であることを示している。しかし、空気中低温焼成で生成する比表面積の大きい非晶質歪スピネル構造の LiMn_2O_4 は4V級電池としては放電容量が小さい。しかし、この点の改良が可能ならば、4V級電池の正極活物質として使用可能となる。大電流を取り出せる4V級リチウム二次電池用 LiMn_2

O_4 の具現すべき性質はスピネル構造で、かつ比表面積が大きいことである。前述したように LiMn_2O_4 の比表面積は機械的な粉碎により粒子を微細化することによっても可能であるが製造プロセスが増えコストが高くなることおよび電極作製にあたって多量の導電剤および結着剤が必要となり体積当たりの放電容量が低下するため機械的粉碎は抜本的解決手段とはならない。前述した

3

700-900℃の一段階の熱処理で LiMn_2O_4 を製造する従来のプロセスでは Mn_2O_3 を用いるかあるいは炭酸マンガンをういた場合は中間生成物として Mn_2O_3 を生成する。2つの方法によると初期の焼成過程で Mn_2O_3 が生成し、その Mn_2O_3 が炭酸リチウムと反応して、最終的にスピネル構造の LiMn_2O_4 が生成する。図1に示すように Mn_2O_3 は650℃の低温での熱処理でも焼結反応が進行し、24時間の熱処理で比表面積は原料 Mn_2O_3 の1/10以下に低下する。従って従来の方法では反応中間体の Mn_2O_3 と Li_2CO_3 が反応し LiMn_2O_4 を生成する前に Mn_2O_3 の焼結が進行し、比表面積が低下する。比表面積が小さくなると高電流密度での放電容量が低下するのみならず、サイクル特性も劣化する欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の課題に鑑みなされたもので、既に申請中の受付番号29305501980の研究を進めた結果得られたものである。リチウム二次電池正極活性物質に比表面積の大きな結晶性スピネル構造の LiMn_2O_4 や放電曲線が平坦となる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いることにより高い放電速度での放電容量を向上させることとサイクル特性を向上させることおよび800℃以下で大容量のスピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($1.04 < x < 1.2$)の合成を目的とする。

【0005】

【問題点を解決するための手段】前述したように Mn_2O_3 を経由して LiMn_2O_4 を製造する方法では、 LiMn_2O_4 が生成する前に反応中間体である Mn_2O_3 の焼結が進行し、比表面積の小さい LiMn_2O_4 が生成する。二酸化マンガンを550℃以上に加熱すると Mn_2O_3 が生成するので550℃未満で二酸化マンガんとリチウム塩を反応させ非晶質スピネル構造の LiMn_2O_4 を製造する。650-750℃での再度の加熱処理により非晶質スピネル構造の LiMn_2O_4 から結晶性のスピネル構造の LiMn_2O_4 に変化する。この構造変化は比表面積の低下を伴うが、結晶性スピネル構造の LiMn_2O_4 が一旦生成すると図2に示したように750℃以下ではこの物質の焼結反応は遅い。それ故700℃での熱処理により比表面積の低下を抑制することができる。リチウム塩には固液反応で反応が進行する硝酸リチウムや水酸化リチウムが適切である。また、溶解した硝酸リチウムを二酸化マンガンの細孔内に浸透させるため250-300℃で保持する。この時非晶質 Li_yMnO_2 ($y=0.33$)が生成する。その後、350℃以上で焼成するとスピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ が生成する。高比表面積スピネル LiMn_2O_4 を製造するうえで重要なことは Mn_2O_3 を生成させないことにある。このため260-500℃で非晶質 Li_yMnO_2 ($y=0.33$)や歪スピネル構造の Li

4

Mn_2O_4 などのリチウム含有 MnO_2 を生成させスピネル LiMn_2O_4 を生成させるプロセスが望ましい。

【0006】結晶性スピネル LiMn_2O_4 は充放電時に構造変化があり、サイクルの増加に伴い結晶格子の膨張収縮により活物質粒子の破壊、微細化し、サイクル特性が低下する。この結晶構造変化を最小にする方法を見いだした。実施例2の Li/Mn 原子比0.5のスピネル LiMn_2O_4 の金属リチウムを負極とした場合の充放電曲線は図2(7)に示すように3.95V付近と4.1V付近に二段の電圧平坦部を有する。3.8-4.05Vまでは、結晶構造が変化することなく膨張収縮する均一固相反応領域であり、4.05-4.2Vまでは二つの結晶層が共存する二相反応領域である。 Li/Mn 原子比を実施例3に示すように0.56とすると充放電電圧は単調に増減し、二段の平坦な部分が消滅し、平坦な曲線となる。この曲線の形状は従来のスピネル LiMn_2O_4 とは明らかにことなる。この $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=1.12$)と LiMn_2O_4 のX線回折図(FeK α 線使用)では、とも $2\theta=23.3-23.8, 45.8-46.2, 56.0-56.5^\circ$ にスピネルの LiMn_2O_4 に特徴的なピークを有する(図3(9))。ピークの線幅に着目すると放電曲線が平坦となるものでは $45.8-46.2^\circ$ ((311)回折線)、 $56.0-56.5^\circ$ ((400)回折線)が広くなり、(311)回折線幅は 0.5° 以上を示す。即ち、 $x=1.12$ にすることにより、サイクル特性のすぐれた新規な $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を見いだした。

【0007】 MnO_2 と LiNO_3 から LiMn_2O_4 を生成するためには二酸化マンガンの酸素の放出に伴う還元過程が不可欠である。約20%の酸素が存在する空気中での焼成では還元反応は進行しにくい。窒素ガス下での焼成では酸素が強制的に放出され、この還元過程がスムーズに進行する。それ故、低温でのスピネル構造の LiMn_2O_4 の生成も可能となり、焼結反応も抑制されるため比表面積も大きくなる。実施例4に示す460℃、48時間焼成段階での試料の充放電曲線を図4に示した。この試料は図3(10)に示すようにピーク位置はスピネル構造と一致する、ピーク幅は比較的狭いが、ピーク強度では若干劣り結晶の発達度は高温焼成した歪スピネル構造の化合物(図3(11))よりもピーク強度が高く、ピーク幅が狭く500℃前後の低温での焼成により高容量の LiMn_2O_4 や $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の製造が可能となる。実施例5に示すように窒素気流下750℃で24時間焼成して得られる LiMn_2O_4 は充電容量130mAh/gを示し、放電時の容量も115mAh/g以上を示す。窒素ガス下の焼成により、サイクル特性のすぐれた高性能 LiMn_2O_4 の製造が可能となった。

【0008】

【発明の効果】本法で製造した LiMn_2O_4 は図面5に示すように1Cの放電速度で130mAh/g以上の放電容量を有し、表2に示すようにサイクル特性もすぐ*

*れ、大電流を必要とする機器に使用するリチウム二次電池用正極活物質として有用である。

表2 硝酸リチウムから合成した LiMn_2O_4 のサイクル数と放電容量 (mAh/g) の関係^{*)}

リチウム塩	比表面積 (m^2/g)	サイクル数					
		1	20	40	60	80	100
LiNO_3	8.4	144	130	123	120	116	115

b) 充放電とも0.3C, 充放電電圧範囲: 3-4.5V

【0009】

【実施例】

【実施例1】化学合成二酸化マンガ (Sedema社 20 Faradizer M, 国際共通サンプル No. 12) 8.69gと硝酸リチウム3.438gを粉碎混合する。270℃で3時間保持した後、400℃、48時間空気を阻気下で予備焼成し、非晶質の歪スピネル構造の LiMn_2O_4 を得る。これを再び700℃で120時間焼成し、結晶性のスピネル構造の LiMn_2O_4 とする。700℃、120時間焼成して得たスピネル LiMn_2O_4 (3.2 m^2/g) と導電性バインダー (アセチレンブラックとポリ四フッ化エチレンの複合体: 20Wt%) から成る合剤を正極とし、金属リチウムを負極として0.2Cの速度 (5時間) で充電した後、種々の速度 (0.2-5C) で放電した場合の放電曲線を示した。電解液には LiAsF_6 を溶解したエチレンカーボネート-プロピレンカーボネートの混合液を用いた。充放電電圧範囲は4.5-3.0Vとした。図4に示すように1Cの高い放電速度でも容量は130mAh/g以上あり、分極も100mV以下と小さい。

【実施例2】電解二酸化マンガ (国際共通サンプルN 40 o. 17) 3.00gと硝酸リチウム1.19gを粉碎混合し、270℃で5時間保持する。この試料を460℃、116時間空気で焼成し、歪スピネル構造の LiMn_2O_4 (5 m^2/g) を得る。さらに650℃、50時間空気で焼成して、結晶性スピネル構造の LiMn_2O_4 を得る。この試料の(311)回折線幅は0.43°であった。この試料の放電曲線は図2(7)に示すように3.95V付近と4.1V付近に二段の電圧平坦部を有する曲線となる。充放電電流密度は0.3Cとし、電解液には LiPF_6 を溶解したプロピレンカーボネート-ジエチルカーボネート混合液を用いた。

【0010】

【実施例3】電解二酸化マンガ (国際共通サンプルN o. 17) 3.00gと硝酸リチウム1.32gを粉碎混合し、270℃で5時間保持する。460℃、96時間空気で焼成したのち、さらに空気で48時間、650℃で焼成し、XRD的には結晶性スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x=1.12) を得る。この化合物の充放電曲線は図2(5)に示すように二段の平坦部が消失し、一段の平坦な曲線となり、従来の結晶性スピネル構造の LiMn_2O_4 の充放電曲線とは異なる。このため、サイクル特性は格段に向上する。本化合物は放電曲線からみて新規な電池活物質と考えられる。また、(311)回折線幅は0.56°であった。

【実施例4】電解二酸化マンガ (国際共通サンプルN o. 17) 3.00gと硝酸リチウム1.32gを粉碎混合し、アルミナルツボ中270℃で5時間保持する。460℃、48時間窒素気流で焼成した。この試料を、さらに窒素気流下650℃で24焼成した。この化合物の充放電曲線は図2(6)に示すようにS字曲線となり、容量も実施例3よりも10%大きい値を示した。即ち、窒素気流下で焼成することにより平坦な放電曲線を示すスピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ が生成しやすくなる。なお、(311)回折線幅は0.51°であった。 Li/Mn の原子比を多くしてもこの化合物は得やすくなるが、この比が大きくなると容量が低下する。

【実施例5】電解二酸化マンガ (国際共通サンプルN o. 17) 3.00gと硝酸リチウム1.19gを粉碎混合し、アルミナルツボ中260℃で12時間保持する。750℃、24時間窒素気流で焼成した。

【0011】

【図面の簡単な説明】

【図1】 Mn_2O_3 と LiMn_2O_4 の焼結温度と比表面積の関係

50 【図2】 窒素気流下および空気中で合成した種々のL

7
 LiMn_2O_4 の放電曲線。

【図3】 窒素気流下および空气中で合成した種々の LiMn_2O_4 のXRD図

【図4】 窒素気流下、460℃焼成により得られた LiMn_2O_4 の放電曲線。

【図5】 本法により合成した LiMn_2O_4 の放電曲線。

【符号の説明】

1 LiMn_2O_4 : 650℃熱処理

2 LiMn_2O_4 : 750℃熱処理

3 Mn_2O_3 : 650℃熱処理

8
 4 Mn_2O_3 : 750℃熱処理

5 スピネル LiMn_2O_4

6 窒素気流下で合成したスピネル LiMn_2O_4

7 結晶性スピネル LiMn_2O_4

8 結晶性スピネル LiMn_2O_4

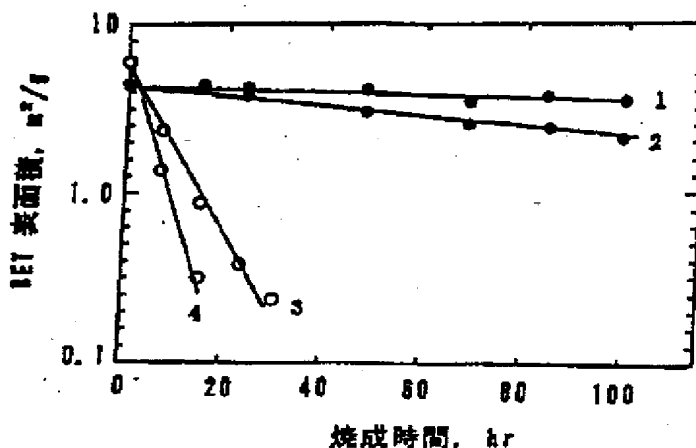
9 スピネル LiMn_2O_4

10 窒素気流下で460℃で合成したスピネル LiMn_2O_4

11 空气中450℃、96時間焼成により得られたス

10 ピネル LiMn_2O_4

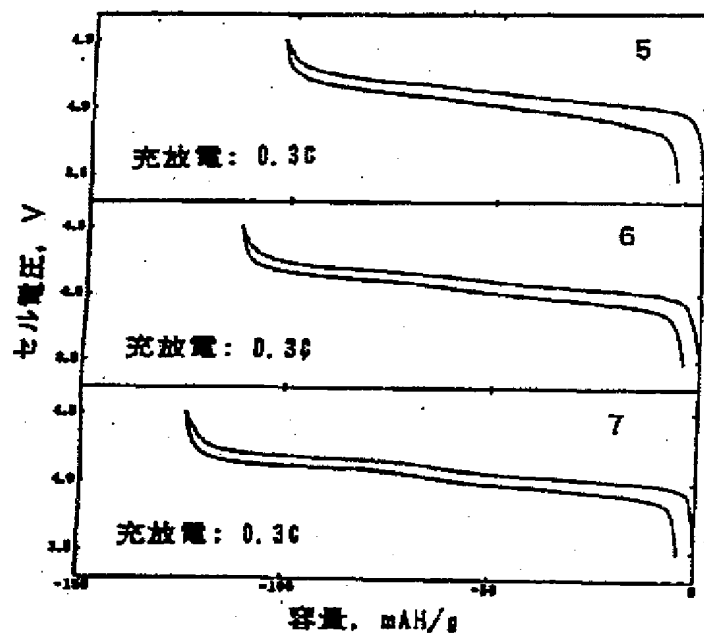
【図1】



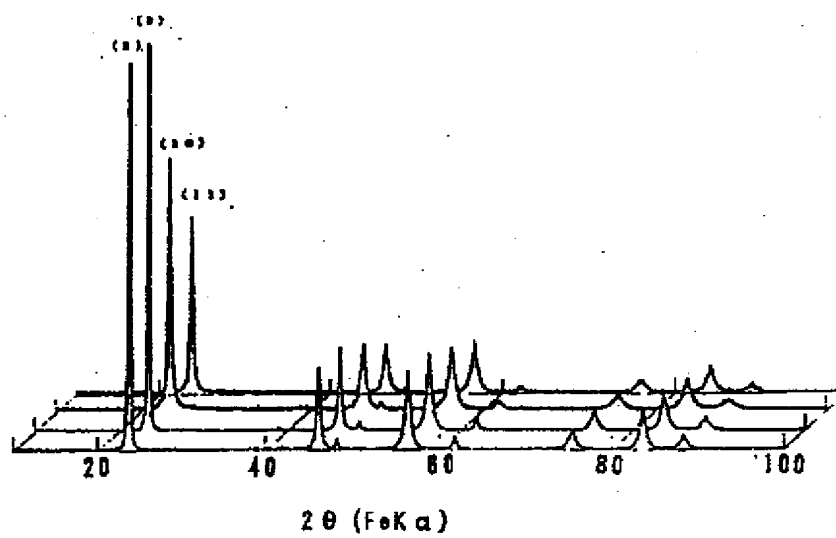
(6)

特開平7-245106

【図2】



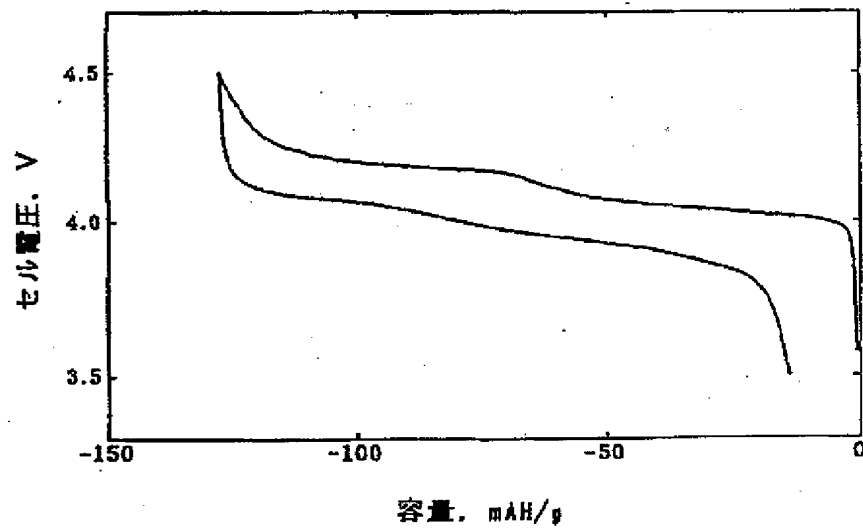
【図3】



(7)

特開平7-245106

【図4】



【図5】

